

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297596

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 9 D 11/00		2126-4F		
C 0 8 F 220/22	MMT	7242-4J		
G 0 2 B 6/00	3 9 1	7036-2K		
6/18		7036-2K		
// B 2 9 K 27:12				

審査請求 未請求 請求項の数 1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-115222

(22)出願日 平成5年(1993)4月20日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72)発明者 三瀬 興造

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 島田 勝彦

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 高野 恒男

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン  
株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 田村 武敏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 屈折率分布型プラスチック光ファイバ

(57)【要約】

【目的】 赤外光伝送可能な、かつ、光学特性の安定な屈折率分布型光ファイバを得ること。

【構成】 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート単位と、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート単位との構成比率が、光ファイバ断面の中心部から外周部にかけて順次変化することにより、屈折率分布を与えた赤外伝送可能な屈折率分布型光ファイバ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(A)、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート(B)を主成分とする重合体混合物で構成された断面円形の光ファイバであり、かつ、該円形断面の中心軸から外周部にかけて2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート単量体ユニットの比率が連続的に減少し、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート単量体ユニットの比率が連続的に増大するような重合体混合物構成比としたことを特徴とする屈折率分布型プラスチック光ファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光情報通信媒体として利用可能な、伝送損失が小さく、伝送帯域の広い屈折率分布型含フッ素プラスチック光ファイバに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】断面円形の光ファイバの中心軸から外周部にかけて屈折率分布を有するプラスチック光ファイバとして従来公知のものとしては、特開平4-97302号公報に示されるごとく、分子サイズの異なる単量体混合物を円柱状に賦形し、これら単量体の拡散速度の差を利用した界面ゲル共重合法による発明が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来技術により得られた屈折率分布型プラスチック光ファイバは、C-H結合の振動による赤外吸収の低減化が難しく、得られるファイバの伝送損失は、最高190dB/km程度であった。光ファイバの赤外吸収を低減化させ、その光伝送損失を向上させるために、重水素置換メチルメタクリレート重合体を使用した光ファイバが開発されているが、吸湿により光ファイバの伝送損失の増加が起こること、および原料として用いる重水素置換メチルメタクリレートが極めて高価であることが問題であった。

【0004】また、上記した界面ゲル共重合法にて作った屈折率分布型プラスチック光ファイバは、その製造に際し、反応性に関与しない低分子物質をモノマ系に混入させることで散乱損失を減少させ、伝送損失を低減化させることができるとPolymerPreprints Japan Vol. 41, No. 7(1992), p. 2942に示されているが、この方法で得られる光ファイバは、時間経過にともなう性能低下が起こるという難点がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの課題を解決し、C-H結合の振動による赤外吸収の影響を低減化でき、しかも経時変化により初期性能が損なわれる心配の少ない、屈折率分布型プラスチック光ファイバを得るべく検討した結果、本発明を完成したものであり、その要旨とするところは、2,2,2-トリフルオロエチ

ルメタクリレートと、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレートを主成分とする重合体混合物で構成された断面円形の光ファイバであり、かつ、その中心軸から外周部にかけて2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート単量体ユニットの比率が連続的に減少し、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート単量体ユニットの比率が連続的に増大するような重合体混合物の構成比としたことを特徴とする屈折率分布型プラスチック光ファイバにある。

【0006】本発明について以下詳述する。含フッ素単量体、とくに2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレートのようにアルキル基中の水素原子がフッ素原子で置換された構造の単量体から得られる重合体は、重合体中のC-H結合の割合が減少し、C-H結合の振動による赤外吸収の影響が小さいこと、およびポリメチルメタクリレートよりも屈折率が低く、レイリー散乱による伝送損失を低減化できることから、光ファイバの構成材料として有用である。それゆえ屈折率分布型プラスチック光ファイバを作成する際、高屈折率成分にも低屈折率成分にも含フッ素単量体を用いれば、伝送損失を低減化できると予想される。しかし、含フッ素重合体混合物で相溶性のよい組合せは報告されておらず、このような重合体混合物には相分離による透明性の低下が起こるため、含フッ素重合体混合物で構成される屈折率分布型プラスチック光ファイバの製造は実現していなかった。

【0007】本発明者等は、フッ素系(メタ)アクリレートポリマ混合物の相溶性について探索を行なったところ、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを主単量体とする重合体と、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレートを主単量体とする重合体の混合物が、その混合物比の広い範囲で完全相溶系であり、透明な樹脂組成物が得られることを見だし、屈折率分布型光ファイバの中心軸近傍での2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート系重合体の比率が大きく、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート系ポリマ含量が、その外周部へ向かうにつれて連続的に増大するようなものとするにより、優れた光伝送特性を有する光ファイバとすることができるという本発明を完成した。

【0008】2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(以下、単量体Aという)と、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート(以下、単量体Bという)を主成分とする重合体混合物とは、例えば、(ア)単量体Aの重合体と単量体Bの重合体の混合物、(イ)単量体Aと単量体Bとの共重合体、(ウ)単量体Aと単量体Bとの共重合体と単量体Aとの混合物、(エ)単量体A、単量体B以外の単量体と単量体Aとの共重合体を片方の成分とし、単量体A、単量体B以外の単量体と単量体Bとの共重合体をもう片方の成分とする重合体混合物、などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0009】本発明の光ファイバは、例えば、

(1) 単量体Aと単量体Bの重合体との混合物をノズルから吐出させ、ファイバ状に賦形した後、ファイバ表面から単量体Aを部分的に揮散せしめて連続的な組成分布をつけた状態でファイバ中の単量体Aを重合する方法。

(2) 単量体Aと単量体Bとの混合物を部分重合したものを、ノズルから吐出してファイバ状に賦形し、ファイバ状吐出物の表面より単量体を部分的に揮散せしめて組成分布をつけた状態で未重合単量体を重合硬化する方法。

(3) 単量体Aと単量体Bとの混合物の混合比を変えた複数種の組成物を部分重合した未硬化物を、同心円状に中心から順次屈折率が小さくなるように配して吐出し、糸状物を形成した状態で、各層間の単量体の相互拡散を行わせて、二次曲線状の組成物分布をつけた状態で光または熱により単量体を重合すること。

(4) また、低屈折率単量体-重合体組成物の中空状賦形物の中空部に高屈折率単量体-重合体組成物を充填し、両相間の単量体の相互拡散処理により、屈折率分布をつけた状態で単量体を重合硬化すること。等によって得ることができる。

【0010】また、上記(1)~(4)の方法によって、直径が10mm程度の屈折率分布型円柱状物を作り、このものを遠赤外線等によって加熱し、延伸する方法によっても本発明の屈折率分布型光ファイバとすることができる。

【0011】本発明の屈折率分布型プラスチック光ファイバは、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレートを主体に作られているが、これら単量体以外の単量体を混合あるいは共重合させて作成することもできる。使用できる単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルのエステル基がメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、t-ブチルエステル、シクロヘキシルエステル、フェニルエステル、イソボルニルエステル、炭素数8~20の脂環式炭化水素基を有するエステル、フッ素化アルキル基を有するエステル等であるメタクリレート類またはアクリレート類、マレイミド、フェニルマレイミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロルスチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができる。さらに、得られる光ファイバの耐熱性等を向上させるには、架橋剤の添加がとくに効果的である。使用可能な架橋剤としては、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸エステル、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0012】これらの単量体の混入量については、本発明の屈折率分布型プラスチック光ファイバの長所である

良好な光伝送特性を維持するため、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートと2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレートの合計を100重量部とした場合、20重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下であることが望ましい。

【0013】本発明を実施するに際し、単量体を熱重合するに際して用いる熱重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物ならびにジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーアセテート、ジ-tert-アミルパーオキサイド等の有機過酸化物が挙げられる。

【0014】また光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾインアルキルエーテル、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルメチルケタール、クロロチオキサントン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、チオキサントン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0015】光重合に用いる光源としては、炭素アーク灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、レーザー光等が挙げられる。

【0016】光ファイバの性能は、伝送損失と伝送帯域を測定することにより評価した。光ファイバの伝送損失の測定は、光源として白色光源を用い、ファイバの一端から光を入射し、他端からの出射光の絶対強度を各波長毎にスペクトラムアナライザーで読み取るにより行った。光ファイバの伝送帯域の測定は、パルス光源として波長670nmのレーザーダイオードを用い、株式会社浜松ホトニクス製ピコセックパルスジェネレーターを駆動装置として10MHzの間隔で光を発生させ、ファイバに入射し、出射光の検出には株式会社浜松ホトニクス製サンプリングヘッドを受光およびAD変換に用い、株式会社浜松ホトニクス製サンプリングオシロスコープを測定波形のフーリエ変換に用いることにより行った。得られた波形のフーリエ変換により周波数換算し3dB減衰する周波数を求め、これを伝送帯域とした。

【0017】

【発明の効果】本発明により、従来の屈折率分布型プラスチック光ファイバにおける課題であった構成ポリマのC-H結合の振動による赤外部の光吸収による光伝送特性の低下を著しく改善し得た屈折率分布型プラスチック光ファイバを得ることができた。また、本発明の光ファイバは安定性も優れており、初期性能を大きく損なわずに長期間の使用が可能である。

【0018】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0019】

【実施例1】2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート50重量部に、ポリ-2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート50重量部および1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部を混合、溶解させたものをギアポンプでノズルから35cm/minの速さで上向きに吐出させながら紡糸した。紡糸ノズル上30cmの領域で、70℃の窒素を吹き付け糸状賦形物の外周より2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを部分的に揮散させ、続いて12本の蛍光灯（長さ120cm、出力40W）を円状に等間隔に配置した光照射部の中心を該糸状物を通してることにより、外径0.85mmの屈折率分布型光ファイバを作成した。この光ファイバの光伝送損失および伝送帯域の測定を行った結果、光伝送損失90dB/km、伝送帯域は430MHz・kmであることがわかった。このファイバについて、製造後2カ月間放置したものを同様に光学性能の測定を行ったところ、伝送損失は95dB/kmであり、伝送帯域は425MHz・kmであり、ほぼ初期性能を保つことを確認した。

【0020】

【実施例2】2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート50重量部に、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート50重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、65℃で60分間加熱した部分重合物をギアポンプでノズルから30cm/minの速さで上向きに吐出させながら紡糸した。紡糸ノズル上30cmの領域で、70℃の窒素雰囲気中に保ち、糸状賦形物の外周より2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを部分的に揮散させ、続いて12本の蛍光灯（長さ120cm、出力40W）を円状に等間隔に配置した光照射部の中心を通過させることにより、外径0.9mmの光ファイバを作成した。この光ファイバの光伝送損失および伝送帯域の測定を行った結果、光伝送損失85dB/km、伝送帯域は450MHz・kmであった。このファイバについて、製造後2カ月間放置したものを同様に光学性能の測定を行ったところ、伝送損失は90dB/kmであり、伝送帯域は445MHz・kmと、ほぼ初期性能を保っていることを確認した。

【0021】

【実施例3】2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート100重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、60℃で50分間加熱して得た部分重合物を第1層形成用原液とし、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート70重量部、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート30重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロ

ニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、60℃で60分間加熱した部分重合物を第2層形成用原液とし、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート40重量部、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート60重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、65℃で65分間加熱した部分重合物を第3層形成用原液とし、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート100重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、70℃で65分間加熱したものを第4層形成用原液とし、この四種の原液を複合ノズルを用い同心円状ファイバストランドとして同時に上向きに押し出した。

【0022】紡糸ノズルより吐出されたファイバストランドは、次いで45cm長の相互拡散部を通過させることにより、ファイバストランドの各層間の単量体の相互拡散を行わせ、その後12本の蛍光灯（長さ120cm、40W）を円状に等間隔に配置させた光照射部の中心を、ファイバストランド速度40cm/minで通過させることにより、ファイバストランド中の単量体を重合させ外径1.0mmの屈折率分布型光ファイバとし、ニップローラーで引き取った。ファイバストランドを形成する際の各層の吐出比を（第1層）：（第2層）：（第3層）：（第4層）＝3：2：2：1とした。このファイバの光学特性を測定したところ、光伝送損失は80dB/kmであり、伝送帯域は350MHz・kmであった。また、このファイバについても、製造後2カ月放置後の光学性能の測定を行い、伝送損失90dB/km、伝送帯域340MHz・kmと初期性能をほぼ維持できたことを確認した。

【0023】

【実施例4】2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート100重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、65℃で40分間加熱した部分重合物を、石英製の円管に充填し、これを重合管とした。次に3本の蛍光灯（40cm、出力20W）から10cm離して重合管を回転させながら30分間光照射し、3分間冷水中で冷却した後、重合管中心軸部の低粘度未硬化物を流出させた。これにより生じた円筒中空部に、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート100重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、60℃で30分間加熱した部分重合物を充填し、90分間25℃で静置して単量体の相互拡散を行い、続いて3本の蛍光灯から10cm離して重合管を回転させながら70分間光照射し、直径1.5cm、長さ70cmの円柱状硬化物を得た。

この円柱状硬化物を 200℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱しながら熱延伸することにより、外径 0.9mm の光ファイバを作成した。このファイバの光学性能を測定した結果、光伝送損失80dB/km、伝送帯域は440MHz・kmであった。このファイバについても、製造2ヵ月後の光学性能は、光伝送損失90dB/km、伝送帯域430MHz・kmと、初期性能をほぼ維持していた。

#### 【0024】

【実施例5】2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート47重量部、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルメタクリレート47重量部、メチルメタクリレート6重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.2重量部とを混合、窒素置換した後、65℃で55分間加熱した部分重合物をギアポンプでノズルから25cm/minの速さで上向きに吐出させながら紡糸した。紡糸ノズル上30cmの領域で、70℃の熱風により吐出物中の外周より2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを主とする単量体を部分的に揮散させ、続いて12本の蛍光灯(長さ120cm、出力40W)を円状に等間隔に配置した光照射部を通過させることにより、外径1.0mmの光ファイバを作成した。得られた光ファイバの光伝送損失および伝送帯域を測定したところ、光伝送損失は105dB/km、伝送帯域は435MHz・kmであった。このファイバについても、製造後2ヵ月間放置した後の光学性能を調べたが、光伝送損失110dB/km、伝送帯域425MHz・km、初期性能をほぼ維持していた。

#### 【0025】

\*

\*【比較例1】メチルメタクリレート100重量部、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.04重量部を混合したものを原料として、外径1.2cm、厚さ2mmの円管を作成した。この円管内にベンジルメタクリレート50重量部、メチルメタクリレート50重量部、ベンジルパーオキサイド0.5重量部、n-ブチルメルカプタン0.15重量部を混合し、窒素置換したものを充填し、回転させながら70℃で30時間加熱し、硬化させた。この硬化物を250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱しながら熱延伸して、外径1.0mmの光ファイバを作成した。この光ファイバの光学特性を測定したところ、光伝送損失は200dB/km、伝送帯域は420MHz・kmであり、本発明の光ファイバに匹敵する性能のものは得られなかった。

#### 【0026】

【比較例2】比較例1と同様にしてプラスチック円管を作成した後、この円管内に全重水素化メチルメタクリレート75重量部、フタル酸ベンジル-n-ブチル25重量部、ベンジルパーオキサイド0.4重量部、n-ブチルメルカプタン0.12重量部を混合し、窒素置換したものを充填し、回転させながら70℃で30時間加熱し、硬化させた。この硬化物を250℃に設定された円筒型加熱筒内で間接加熱しながら熱延伸して、外径1.0mmの光ファイバを作成した。この光ファイバの初期性能は、光伝送損失60dB/km、伝送帯域800MHz・kmと優れたものであったが、製造後2ヵ月間放置した後の光学性能は光伝送損失85dB/km、伝送帯域25MHz・kmと、とくに伝送帯域で性能低下がみられた。

フロントページの続き

(72)発明者 魚津 吉弘  
広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 川原田 泰  
広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン  
株式会社中央研究所内

Translation in part of Cited Reference 2 (JP-A-06-297596)

REFRACTIVE INDEX DISTRIBUTION TYPE PLASTIC OPTICAL FIBER

5 Page 2, column 1

CLAIM

1. A refractive index distribution type plastic optical fiber having a circular cross section, and comprising a polymer mixture  
10 containing a 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (A) and a 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl methacrylate (B) as major components, said optical fiber being characterized in that a ratio of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate monomer unit is continuously decreased and a ratio of 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl methacrylate  
15 monomer unit is consistently increased in the direction of from a center part of the circular cross section toward an outer peripheral part thereof.

Page 3, column 3

20 [0010]

In addition, the refractive index distribution type plastic optical fiber of the present invention can be obtained by the method of making a refractive index distribution type columnar article having a diameter of about 10 mm by any of the above-mentioned methods (1)  
25 to (4), and heating it by infrared radiation or the like, and then stretching it.